

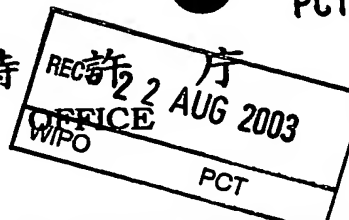
Rec'd PCT/PTO 06 OCT 2004

10/510349

PCT/JP 03/09704

日 本 国 特

JAPAN PATENT



30.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-227040

[ST.10/C]:

[JP2002-227040]

出 願 人

Applicant(s):

住友電気工業株式会社

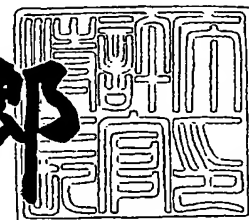
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3037720

【書類名】 特許願

【整理番号】 102H0138

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/04  
H01B 13/00 561

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社  
社大阪製作所内

【氏名】 綾井 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100147

【弁理士】

【氏名又は名称】 山野 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100070851

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 秀實

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715686

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超電導線材の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金属パイプに充填する工程と、  
前記原料粉末を充填した金属パイプを400℃以上800℃以下に加熱する工程と、  
前記加熱した金属パイプ内を100Pa以下に減圧する工程と、  
前記減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、  
前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具え、  
前記原料粉末の充填密度が10%以上40%以下であることを特徴とする超電導線材の製造方法。

【請求項2】 減圧工程において、減圧速度を2kPa/min以下とすることを特徴とする請求項1に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項3】 金属パイプの封止は、電子ビーム溶接、ロウ付け、及び金属パイプに溶接した排気ノズルの圧着のいずれかにて行うことを特徴とする請求項1に記載の超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超電導線材の製造方法に関するものである。特に、長尺な線材であっても、焼結時の膨張や結合性の低下などを抑制して、臨界電流密度( $J_c$ )を向上することが可能な超電導線材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、パウダーインチューブ法によりBi2223相などの酸化物超電導体を長尺なテープ状線材に形成する技術が知られている。この方法は、まず超電導相の原料粉末を銀などの金属パイプに充填する。次に、原料粉末を充填した金属パイプを伸線加工してクラッド線材とする。複数のクラッド線材を束ねて銀などの金属パイプに挿入し、伸線加工して多芯線材とする。この多芯線材を圧延加工してテー

プ状線材とする。テープ状線材に一次熱処理を施して目的の超電導相を生成させる。続いて、このテープ状線材を再度圧延してから二次熱処理を施して、超電導相の結晶粒同士を接合させる。これら2回の塑性加工と熱処理は、1回しか行わない場合もあるが、一般に7~21体積%の酸素を含む雰囲気下にて行われる。そして、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ状線材を得る。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の技術では、原料粉末の内部に残留するガスが上記一次熱処理、二次熱処理段階で発生して、超電導体の結晶間に空隙を生じたり、ガスと原料粉末とが結合してアモルファス相が偏析されて、超電導体の結晶間の結合を阻害して臨界電流密度が低下するという問題がある。また、局所的にガスが集まることで膨れなどの欠陥を生じるという問題もある。

## 【0004】

そこで、特開平6-342607号公報では、伸線加工後、減圧雰囲気下で550℃~760℃の熱処理を施して、原料粉末の吸着ガスを取り除くことを開示している。しかし、この技術では、伸線加工を行ってから熱処理を施しており、伸線加工により金属パイプ内の原料粉末の密度が大きくなって通気性が悪くなることで、ガスが抜けにくく、脱ガス処理を十分に行うことが困難である。また、減圧下で金属パイプ端部を封止していないため、熱処理後に金属パイプの末端から空気などがパイプ内に侵入する恐れがある。

## 【0005】

特開平6-176635号公報では、真空中または湿度30%以下の雰囲気中で酸化物粉末を金属パイプに充填することを開示している。しかし、この技術では、金属パイプ中に空気が残留することがある。残留した空気は、上記一次熱処理、二次熱処理段階で発生することで、膨れを生じたり、結晶間の結合の阻害して臨界電流密度を低下させたりすることになる。

## 【0006】

更に、特開平6-309967号公報では、200℃~800℃に加熱しながら $1/10^3$ Torr(0.13Pa)以下に減圧した状態にて、酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を金

属パイプに真空封入することを開示している。しかし、この技術では、金属パイプに充填させるのが、粉末ではなく棒状成形体であるため、通気性が悪く、金属パイプの中央部まで脱ガスを十分に行うことができないという問題がある。また、棒状成形体では、伸線加工工程において不均一に変形することがあり、金属パイプ内に空隙などが生じて臨界電流密度が低くなる。更に、加熱温度が高いほどガスをより排出できるが、 $1/10^3$ Torr以下の減圧雰囲気では、800℃まで加熱すると粉末が分解することがあり、実際には、高々700～750℃程度しか加熱することができず、十分な脱ガスが行うことができない。

【0007】

そこで、本発明の主目的は、金属パイプ内の脱ガスを十分に行うことで臨界電流密度を向上することができる超電導線材の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、酸化物超電導体の原料粉末を一定の充填密度で金属パイプに充填してから加熱し、その後減圧した状態でパイプ端部を封止することで上記目的を達成する。

【0009】

即ち、本発明超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金属パイプに充填する工程と、前記原料粉末を充填した金属パイプを400℃以上800℃以下に加熱する工程と、前記加熱した金属パイプ内を100Pa以下に減圧する工程と、前記減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具える。そして、前記原料粉末の充填密度を10%以上40%以下とする。

【0010】

超電導体の原料粉末の内部には、空気や、後述する原料粉末の作製工程(通常、混合から焼結までの工程)で原料粉末に吸着される吸着ガス(水蒸気、炭素、炭化水素など)、過剰な酸素などのガスが含まれる。これらのガスは、従来、線材化した後の最終熱処理工程(第一熱処理、第二熱処理)にて原料粉末の外に放出さ

れる際、超電導体の結晶間に空隙を生じさせたり、原料粉末と結合してアモルファス相を偏析させたりしていた。そして、これら空隙やアモルファス相が結晶間の結合を阻害することで臨界電流密度を低下させていた。また、原料粉末から放出されるガスが金属パイプから排出されずにパイプ内に留まることで、線材が膨れるなどの欠陥を生じさせていた。

#### 【0011】

そこで、本発明は、まず、超電導体の原料粉末を金属パイプに充填した後加熱して、原料粉末に含有されるガスやガスの元となる水分などを気化して金属パイプ内から排気する脱ガス処理を行う。このとき、原料粉末が金属パイプ外へのガスの放出を阻害しにくいように良好な通気性を実現するべく、原料粉末の充填密度を規定する。また、加熱して脱ガス処理を行った後、減圧した状態で金属パイプ端部を封止することで、脱ガス処理を施したパイプ内に新たに空気中の水分や炭酸ガスなどが侵入することを防止する。以下、本発明をより詳しく説明する。

#### 【0012】

##### (製造工程の概要)

超電導線材の製造工程は、通常、「原料粉末の調整→クラッド線材の作製→多芯線材の作製→圧延してテープ状線材の作製→熱処理」により行われる。必要に応じて、圧延と熱処理を複数回繰り返す。例えば、「多芯線材の作製」に続いて「一次圧延してテープ状線材の作製→一次熱処理→テープ状線材の二次圧延→二次熱処理」を行う。本発明超電導線材の製造方法は、特に、クラッド線材の作製条件を規定するものであり、「調整した原料粉末を金属パイプに充填→加熱処理(脱ガス処理)→減圧した状態で金属パイプの封止→伸線加工」工程を具える。その他の工程は、従来と同様に行うとよい。

#### 【0013】

##### (脱ガス処理)

脱ガス処理は、原料粉末を充填した金属パイプを400℃以上800℃以下に加熱して行うことが好適である。400℃未満であると、脱ガス効果を十分に得られない。また、より高温であるほどガスをより確実に排出できるが、800℃超では、原料粉末が分解する恐れがあるため、本発明では、800℃以下とする。脱ガス処理

は大気圧で行ってもよいが、400℃までの昇温は大気圧にて行い、400℃超から徐々に排気していった400℃以上800℃以下の熱処理を減圧下、より好ましくは真空中にて行くと脱ガス効果が高く好ましい。少なくとも400℃まで大気圧(常圧)で昇温した後減圧するのは、昇温と同時に減圧すると、ガスの放出に伴って原料粉末が金属パイプから噴出する恐れがあるためである。400℃以上800℃以下の温度を保持する時間は、金属パイプの径、長さなどによって適宜変更するとよい。例えば、金属パイプの内径20～30mm、長さ500～1500mmの場合、2～10時間が好ましく、充填した原料粉末の状態や真空ポンプの能力などによっても適宜変化させるとよい。

## 【0014】

## (減圧)

本発明において減圧は、到達圧力を100Pa以下とする。減圧は、上記のように金属パイプをある程度加熱してから徐々に排気をして行うことが好ましい。到達圧力が100Pa超であると、残留ガスが多く、脱ガス効果が少ない。常圧から到達圧力への減圧速度は、2kPa/min以下が好ましい。2kPa/min超では、金属パイプ内の原料粉末が圧力の変化に追従できず、パイプから舞い上がって噴出する恐れがある。

## 【0015】

## (充填密度)

本発明において原料粉末を金属パイプに充填する際の充填密度は、10%以上40%以下が適する。充填密度が10%未満であると、原料粉末が少なすぎて金属パイプ内に均一に充填することが困難である。一方、充填密度が40%超であると、原料粉末が多すぎることで、以下の不具合が生じる。

## 【0016】

- (1) 金属パイプの通気性が悪くなるため、パイプ端部の開口部付近は脱ガスを行うことができても、パイプの中央部にまで均一な脱ガスを行うことが難しい。
- (2) 焼結して固くなる部分が生じるため、金属パイプの加工性が悪くなる。
- (3) 伸線加工の際、ソーセージング(金属パイプの断面においてフィラメントがばらついて存在すること)などの不均一な変形が起こる。



## 【 0 0 1 7 】

本発明において充填密度は、充填する原料粉末の理論密度を100%とし、この理論密度に対する割合(%)とする。充填する原料粉末の理論密度は、材料粉末の全構成相において各構成相の理論密度とその含有率との積の総和、即ち、 $\sum \rho_i \times f_i$  ( $\rho_i$ : 原料粉末の構成相*i*の理論密度、 $f_i$ : 原料粉末の構成相*i*の含有比率)で表される。

## 【 0 0 1 8 】

## (金属パイプの封止)

本発明では、上記のように100Pa以下に減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する。即ち、金属パイプ内を減圧することで、新たなガスの侵入を抑制することに加えて、金属パイプ端部の開口部を封止することで、パイプ内に新たなガスが侵入することをより確実に防止する。封止方法は、金属パイプを封止した状態で伸線加工を行うことから、伸線加工に耐え得る接合方法で、かつ真空封入に適用可能なものが適する。具体的には、例えば、電子ビーム溶接、ロウ付け、金属パイプに溶接した排気ノズルの圧着などの方法が挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

## (伸線加工)

本発明において伸線加工は、上記のように原料粉末が充填された金属パイプ端部を封止した状態で行う。

## 【 0 0 2 0 】

## (原料粉末)

本発明において金属パイプに充填する原料粉末は、酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末とする。具体的には、複合酸化物を所定の組成比となるように混合した粉末(前駆体からなる粉末)、その混合粉末を焼結して粉碎した粉末(酸化物超電導体からなる粉末)が挙げられる。具体的には、例えば、Bi2212、Bi2223などが挙げられる。Bi2223の場合、原料粉末として前駆体を用いると、焼結によってより一体化し易く、臨界電流密度をより向上させることができて好ましい。Bi2212の場合、酸化物超電導体からなる粉末を用いると、臨界電流密度を向上させることができて好まし

い。

#### 【 0 0 2 1 】

最終的にBi2223系超電導線材を得る方法として、例えば、出発原料にBi、Pb、Sr、Ca、Cuを用いて、これら粉末を700～870℃、10～40時間、大気雰囲気又は減圧雰囲気下にて少なくとも1回焼結することが挙げられる。その他、公知の硝酸塩水溶液噴霧熱分解法、ゾルゲル法などが挙げられる。これらの方法により、Bi2223相よりもBi2212相が主体となった原料粉末(Bi2212、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ などの混合物)を得ることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

具体的な組成比は、 $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Sr}_c\text{Ca}_d\text{Cu}_e$ で $a+b:c:d:e=1.7\sim 2.8:1.7\sim 2.5:1.7\sim 2.8:3$ を満たすものが好ましい。中でもBiまたは $\text{Bi}+\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$ を中心とする組成が好適である。特に、Biは1.8付近、Pbは0.3～0.4、Srは2付近、Caは2.2付近、Cuは3.0付近が望ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

##### (金属パイプ)

金属パイプの原料としては、Ag、Cu、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osより選択される金属またはこれらの金属をベースとする合金が好ましい。特に、酸化物超電導体との反応性や加工性からAgまたはAg合金が好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

##### (試験例1)

クラッド線材の製造工程において、加熱温度を種々変更して脱ガス処理を行った超電導線材を作製し、膨れなどの欠陥の有無、臨界電流密度を調べてみた。

#### 【 0 0 2 5 】

超電導線材は、以下のようにして得た。

① 従来と同様の方法で、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuの各粉末を1.8:0.3:1.9:2:3の割合で混合して混合粉末を作製し、大気中にて800℃以上の熱処理を数回行う。各熱処理後にそれぞれ粉砕を行う。得られた粉末を更に800℃×2時間の熱処理

を施して原料粉末を調整する。このように予め熱処理によって吸着ガス成分の含有量を低減させた酸化物超電導体の原料粉末( $\text{Bi2212}$ 、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ などの混合物)を銀パイプに充填する。原料粉末の充填は、乾燥エアを流して浄化したグローブボックス内で行う。本例において銀パイプは、一端の開口部に銀製の蓋を溶接した肉厚2mm、内径 $\phi$  30mmのものを用いた。また、本例では、いずれの試料も、原料粉末を銀パイプに充填する際の充填密度を25%とした。

## 【 0 0 2 6 】

② 原料粉末を充填した銀パイプを所定の温度(本例では $0^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 、後述する図2参照)まで加熱して脱ガス処理を行う。本例では、 $400^{\circ}\text{C}$ まで大気圧にて昇温し、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上から徐々に排気を行って減圧しながら加熱を行う。

## 【 0 0 2 7 】

③ 上記昇温後、適宜加熱を続けながら銀パイプ内を10Pa以下に減圧する。大気圧から10Pa以下に減圧する際の減圧速度を $2\text{kPa}/\text{min}$ とした。そして、10Pa以下で10時間保持した。

## 【 0 0 2 8 】

④ 銀パイプ内に存在する空隙部を真空(10Pa以下)に維持した状態で、銀パイプ他端の開口部に銀製の蓋をロウ付けして封止する。本例では、脱ガス処理からロウ付け封止工程までを図1に示す真空封止装置にて行った。

## 【 0 0 2 9 】

図1(A)は、金属パイプの加熱及びロウ付けによる封止を行う真空封止装置の概略図、(B)は、蓋の拡大断面図である。この真空封止装置10は、真空容器11内に金属パイプ1を保持するリフトシリンダ12と、シリンダ12に支持されたパイプ1の外周を覆うように配置されるヒータ13と、一端にパイプ1の蓋3bを支持すると共にシリンダ12と対向するように配置される昇降式操作棒14とを具える。また、加熱により発生したガス及び減圧の際の空気などを排気する排気口15を具える。

## 【 0 0 3 0 】

この真空封止装置10による脱ガス処理から金属パイプ1を封止する手順を説明する。まず、真空容器11を開けて、一端に蓋3aが溶接されると共に原料粉末2を充填した金属パイプ1をリフトシリンダ12に配置し、蓋3bを昇降式操作棒14の先

端に配置して真空容器11を閉じる。リフトシリンダ12を適当な位置に上下させて金属パイプ1をヒータ13の内周側に配置させて、ヒータ13にてパイプ1を加熱する。加熱後、排気バルブ16を開け、真空容器11内の大気を真空ポンプ17にて排気して減圧する。本例では、排気配管18に流量調整メータ19を具えており、メータ19にて排気する流量を制御して減圧速度を調整することができる。所定の圧力に減圧したら排気バルブ16、メータバルブ20を閉める。昇降式操作棒14を下方に下ろして、ヒータ13の上方に具える高周波加熱コイル21の内周側に蓋3bを配置させて、コイル21にて蓋3bに配置したリング状のロウ3c(図1(B)参照)を溶融する。ヒータ13と高周波加熱コイル21との間には断熱性のシャッタ22を具えており、それぞれの熱が互いに影響しない構成である。蓋3bのロウ3cが溶融されたら、リフトシリンダ12を上方に移動させ、昇降式操作棒14を下方に下げて金属パイプ1他端の開口部1aを封止する。このとき、のぞき窓23から金属パイプ1の開口部1aの位置を確認しながら昇降式操作棒14を下げる。本例では、昇降式操作棒を手動式としたが、自動式でもよい。上記の手順にて、金属パイプが封止される。

#### 【0031】

⑤ 銀パイプ内に空気などが侵入しないように銀製の蓋をしたままの状態では伸線加工を施し、線材化してクラッド線材を得る。以降の手順は従来の製造方法と同様である。

#### 【0032】

⑥ クラッド線材を複数本束ねて銀パイプ(外径36mm、内径30mm)に挿入して、このパイプ端部の開口部を銀製の蓋にて真空中で封止する。本例では、55本のクラッド線材を用いた。

⑦ 銀パイプ内に空気などが侵入しないように、銀製の蓋をしたままの状態では伸線加工を施し、線材化して多芯線材を得る。本例では、直径 $\phi$ 1.6mmまで伸線した。

⑧ 多芯線材を幅4mm、厚さ0.2mmのテープ状に圧延してテープ状線材を得る。

⑨ 長さ500mのテープ状線材において、フィラメント内にBi2223相の超電導体を生成させるための一次熱処理を行う。更に、中間圧延と、Bi2223相の結晶粒同士を接合させて超電導体を一体化するための追加熱処理を行う。

## 【 0 0 3 3 】

上記のようにして得られた超電導線材において、一次熱処理後の線材に発生した膨れなどの欠陥の個数を調べた。また、追加熱処理後の線材に対して、77k、自己磁場中における臨界電流密度( $J_c$ )を測定した。その結果を図2に示す。

## 【 0 0 3 4 】

図2に示すように脱ガス処理の加熱温度が400℃以上である場合、500mという長尺な超電導線材であっても、膨れなどの欠陥がほとんど見られなかった。一方、400℃未満の場合では、水分や炭素などの残留不純物量が多く、膨れが発生していた。また、脱ガス処理の加熱温度が400℃以上である場合、400℃未満の場合と比較して臨界電流密度( $J_c$ )が全長に亘って非常に高い値を示した。臨界電流密度の最高値も、脱ガス処理の加熱温度が400℃以上の場合の方が400℃未満の場合よりも大きかった。

## 【 0 0 3 5 】

なお、本例では、ロウ付けによる真空封止装置を用いたが、電子ビームにより、蓋を溶接することで金属パイプを封止してもよいし、図3及び4に示すような排気ノズルを圧着することで金属パイプを封止してもよい。図3及び4に示す装置は、排気ノズルの圧着による真空封止装置であり、いずれも基本的構成がほぼ同様であり、図3は、金属パイプを垂直方向に支持するタイプ、図4は、金属パイプを水平方向に支持するタイプのものである。これら装置による金属パイプの封止手順を図3にて説明する。この装置30は、金属パイプ1の外周を覆うように配置されるヒータ31と、パイプ1端部の開口部1aに取り付けられる排気ノズル32と、ノズル32に連結される真空ポンプ33とを具える。この装置30では、まず、原料粉末を充填した金属パイプ1を枠体34に配置して、パイプ1端部の開口部1aに排気ノズル32を溶接する。この状態で金属パイプ1をヒータ31で加熱し、加熱後、排気ノズル32を介して真空ポンプ33にて金属パイプ1内に存在するガスを排気して減圧する。減圧の際は、流量調整バルブ35にて排気する流量を制御することで、減圧速度を調整可能である。真空度は、真空計36にて確認できる。所定の圧力に減圧したらバルブ37を閉めて真空ポンプ33との接続を解除する。そして、圧着器(図示せず)にて、排気ノズル32を圧着することで金属パイプ端部の開口部を封止する

。圧着した後、金属パイプ1を装置30から取り外す。

#### 【0036】

##### (試験例2)

次に、クラッド線材の製造工程において、原料粉末の充填密度を種々変更して超電導線材を作製して膨れなどの欠陥の有無、臨界電流密度を調べてみた。

#### 【0037】

超電導線材は、試験例1と同様にして得た。充填密度は、充填する原料粉末の理論密度を100%とし、この理論密度に対する割合を示す。充填密度は、以下のようにして変化させた。30%以上40%以下の充填密度は、原料粉末を湿式造粒機で造粒した粉末を充填することで得られた。40%超の充填密度は、原料粉末をCIP(静水圧プレス)にて棒状体に成形した成形体を充填することで得られた。なお、脱ガス処理の加熱温度は、640℃とし、400℃まで大気圧で昇温して400℃以上から徐々に排気して減圧しながら加熱した。

#### 【0038】

試験例1と同様にして得られた超電導線材において、試験例1と同様に一次熱処理後の線材に発生した膨れなどの欠陥の個数を調べた。また、追加熱処理後の線材に対して、77k、自己磁場中における臨界電流密度( $J_c$ )を測定した。その結果を図5に示す。

#### 【0039】

図5に示すように充填密度が10%以上40%以下の場合、膨れなどの欠陥が少なく、かつ超電導線材の全長に亘って高い臨界電流密度( $J_c$ )が得られた。また、この範囲では、臨界電流密度( $J_c$ )の最高値も高かった。特に、充填密度が10%以上30%以下であると、膨れなどの欠陥がほとんどなく、より好ましいことが分かる。なお、充填密度が30%~40%の超電導線材は、10%以上30%以下の超電導線材と比較して加工性が低下する傾向にあった。また、この傾向は、充填密度が大きくなるほど顕著であった。

#### 【0040】

一方、充填密度が10%未満では、膨れなどの欠陥発生していないが、超電導線材の長さ方向において臨界電流密度にばらつきが大きく、全長に亘る臨界電流密

度が低くなった。これは、充填密度が10%未満であると、金属パイプに原料粉末が均一に充填されにくく、伸線加工後のフィラメントが長さ方向に不均一になったためと考えられる。

#### 【0041】

他方、充填密度が40%超では、膨れなどの欠陥が非常に多く発生し、かつ超電導線材の長さ方向において臨界電流密度にばらつきが大きく、全長に亘る臨界電流密度が低くなった。充填密度が40%超であると、金属パイプの通気性が悪くなり、パイプの中央部まで均一な脱ガスを行うことができず、炭素や水分などの残留不純物量が多くなることで、膨れなどの欠陥が発生すると考えられる。また、残留不純物が超電導相の結晶間にアモルファス相となって析出し、このアモルファス相が電流のパスを遮断し易いこと、及び残留不純物により脱ガス処理の際に焼結作用が顕著となって、その後の伸線加工においてソーセージングなどの不均一な変形を起こすことなどから、臨界電流密度が低下すると考えられる。

#### 【0042】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明超電導線材の製造方法によれば、原料粉末を充填した金属パイプを加熱して脱ガス処理を施し、かつその後減圧することで、長尺な超電導線材であっても、焼結の際の膨れや結合性の低下などを抑制して、高い臨界電流密度が得られるという優れた効果を奏し得る。特に、充填する原料粉末の充填密度を規定することで、金属パイプ内に原料粉末を均一に充填させて超電導線材の長手方向に亘って臨界電流密度のばらつきを低減することができる。また、十分に脱ガス処理を施すことで、アモルファス相の発生や伸線加工において不均一な変形を抑制して、臨界電流密度を向上することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(A)は、金属パイプの加熱及びロウ付けによる封止を行う真空封止装置の概略図、(B)は、蓋の拡大断面図である。

##### 【図2】

脱ガス処理の加熱温度に対する膨れなどの欠陥の発生個数及び臨界電流密度を

示すグラフである。

【図 3】

金属パイプの加熱及び排気ノズルの圧着による封止を行う真空封止装置の概略図であって、金属パイプを垂直方向に支持するタイプである。

【図 4】

金属パイプの加熱及び排気ノズルの圧着による封止を行う真空封止装置の概略図であって、金属パイプを水平方向に支持するタイプである。

【図 5】

充填密度に対する膨れなどの欠陥の発生個数及び臨界電流密度を示すグラフである。

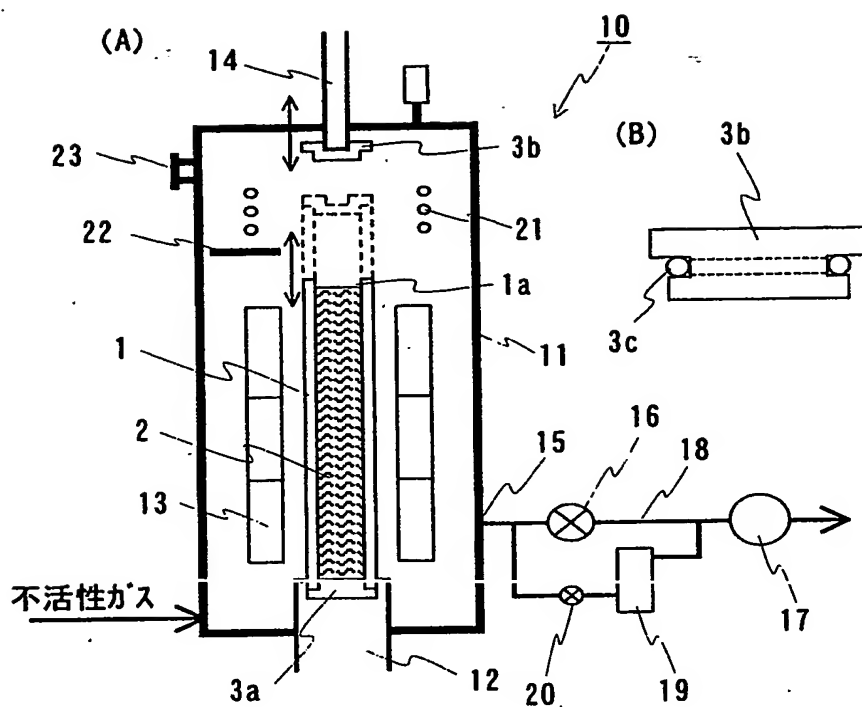
【符号の説明】

- 1 金属パイプ 1a 開口部 2 原料粉末 3a、3b 蓋 3c ロウ
- 10 真空封止装置 11 真空容器 12 リフトシリンダ 13 ヒータ
- 14 昇降式操作棒 15 排気口 16 排気バルブ 17 真空ポンプ
- 18 排気配管 19 流量メータ 20 メータバルブ 21 高周波加熱コイル
- 22 シャッタ 23 のぞき窓
- 30 真空封止装置 31 ヒータ 32 排気ノズル 33 真空ポンプ 34 棒体
- 35 流量調整バルブ 36 真空計 37 バルブ

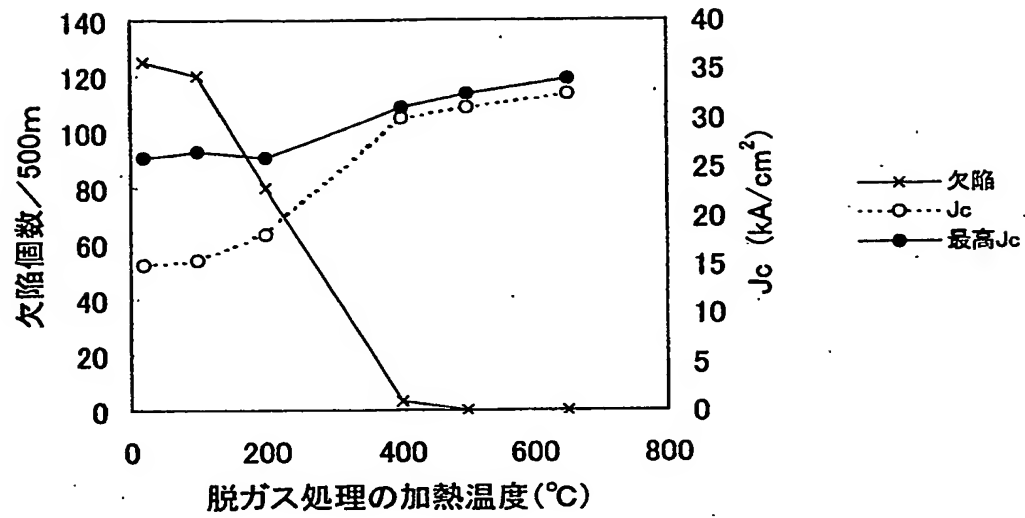


【書類名】 図面

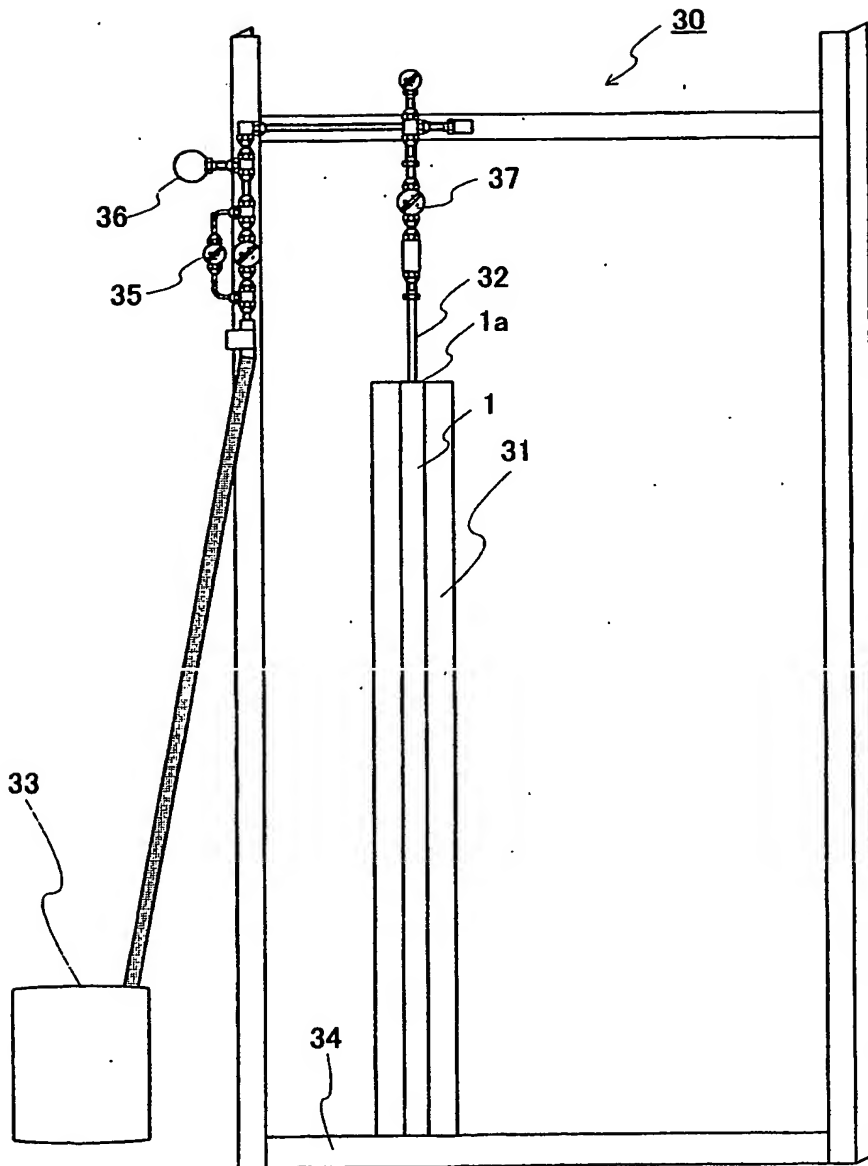
【図 1】



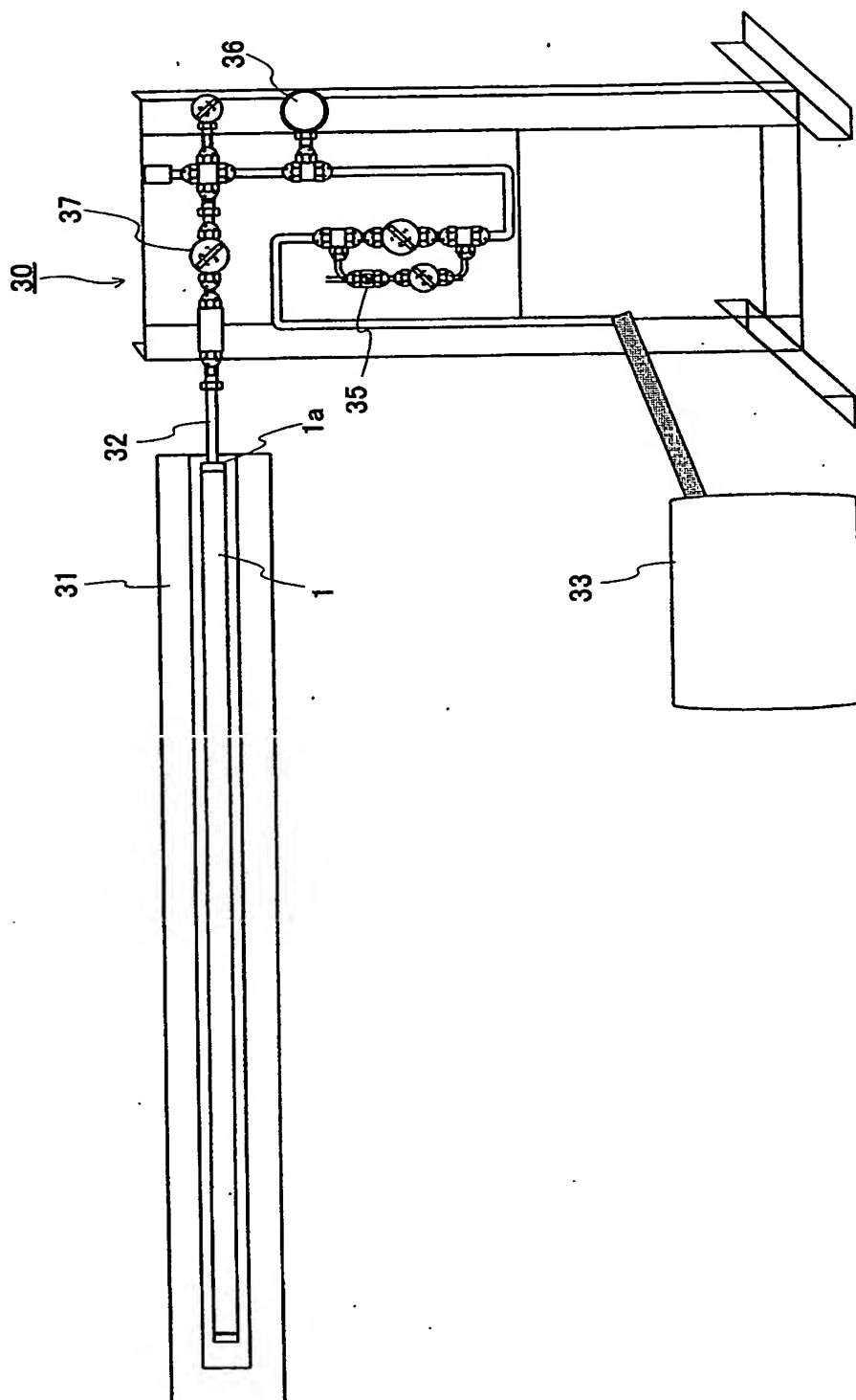
【図 2】



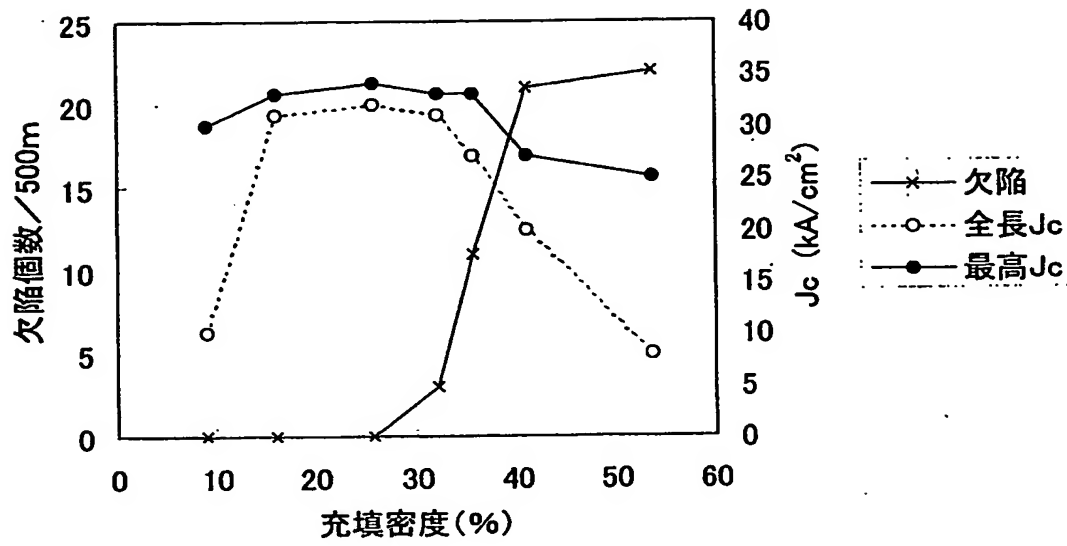
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属パイプ内の脱ガスを十分に行うことで臨界電流密度を向上することができる超電導線材の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金属パイプに充填する工程と、前記原料粉末を充填した金属パイプを400℃以上800℃以下に加熱する工程と、前記加熱した金属パイプ内を100Pa以下に減圧する工程と、前記減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具える。前記原料粉末の充填密度が10%以上40%以下である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名	住友電気工業株式会社